

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 11-135119

(43)Date of publication of application: 21.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number: 09-293883

(71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing: 27.10.1997

(72)Inventor: KONO TOMOKO
WATANABE SHOICHIRO
FUJIWARA TAKAFUMI
KOBAYASHI SHIGEO(54) ACTIVE MATERIAL AND POSITIVE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY, AND THE NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the characteristics, especially the storage characteristic of a secondary battery using a nonaqueous electrolyte.

SOLUTION: A lithium nickel composite oxide used as an active material for a nonaqueous electrolyte battery is represented by the chemical formula, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ {(x): 1. $10 \geq (x) \geq 0.98$, M represents at least one or more from among Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Al, (y): $0.95 \geq (y) \geq 0.7$ }, a globular or elliptical particles formed by aggregation of primary particles having a particle size of 2 μm or less, and has specified physical properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

2

FTY0008-PCT 4/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135119

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-293883

(22) 出願日

平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 河野 智子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 渡邊 庄一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 藤原 隆文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

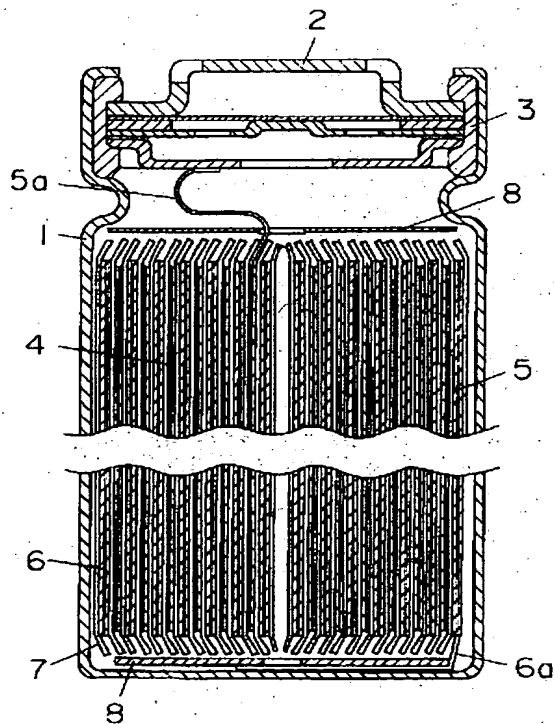
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用活物質と正極板および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液を用いた二次電池の特性改良であり、特にその保存特性の改良を目的としている。

【解決手段】 非水電解液電池用活物質としてのリチウム複合ニッケル酸化物は、化学式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x:1, 1.0 \geq x \geq 0.98$, MはCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表され、 $2\mu\text{m}$ 以下の一次粒子が集合した球状もしくは楕円球状の粒子であり所定の物性を備えるリチウム複合ニッケル酸化物からなる非水電解液二次電池用活物質とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_z$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$ 、 M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表され、 $2\mu m$ 以下の一次粒子が集合した球状もしくは楕円球状の粒子であり、以下の物性を備えるリチウム複合ニッケル酸化物からなる非水電解液二次電池用活物質。

- 1) 30\AA 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下
- 2) 30\AA 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下
- 3) 窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が $0.15 \sim 0.3\text{ m}^2/\text{g}$
- 4) 平均粒子径が $10 \sim 16\text{-}\mu\text{m}$
- 5) タップ密度が $2.0 \sim 3.0\text{ g}/\text{cm}^3$
- 6) 細孔の空間体積が $0.0015 \sim 0.06\text{ cm}^3/\text{g}$

【請求項2】 前記リチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、化学式 $Ni_yM_{1-y}(OH)_z$ (M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級して得られた物であることを特徴とする請求項1記載のリチウム複合ニッケル酸化物からなる非水電解液二次電池用活物質。

【請求項3】 リチウム複合ニッケル酸化物を主成分とし、炭素材からなる導電材と、結着剤と、前記リチウム複合ニッケル酸化物を支持し、導電性を付与する平板で構成される非水電解液電池用正極板において、化学式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_z$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$ 、 M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表され、 $2\mu m$ 以下の一次粒子が集合した球状もしくは楕円球状の粒子であり、以下の物性を備えるリチウム複合ニッケル酸化物からなる非水電解液二次電池用正極板。

- 1) 30\AA 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下
- 2) 30\AA 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下
- 3) 窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が $0.15 \sim 0.3\text{ m}^2/\text{g}$
- 4) 平均粒子径が $10 \sim 16\text{ }\mu\text{m}$
- 5) タップ密度が $2.0\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 3.0\text{ g}/\text{cm}^3$
- 6) 細孔の空間体積が $0.0015 \sim 0.06\text{ cm}^3/\text{g}$

【請求項4】 正極板は重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が $100:1 \sim 10:2 \sim 8$ であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池

池用正極板。

【請求項5】 前記平板はアルミニウム95%以上含有する箔である請求項3記載の非水電解液二次電池用正極板。

【請求項6】 リチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、化学式 $Ni_yM_{1-y}(OH)_z$ (M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級して得られた物であることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池用正極板。

【請求項7】 リチウム複合ニッケル酸化物が前記平板に食い込んでいることを特徴とする請求項3記載の非水電解液二次電池用正極板。

【請求項8】 リチウム複合ニッケル酸化物を主成分とする正極と、電気化学的にリチウムの吸蔵放出反応が可能な炭素材あるいは酸化物を主体とする負極と、有機電解液と、セパレータとこれらの発電要素を挿入するケースと、安全弁を備えた封口板からなる非水電解液電池において、初充放電前に前記リチウム複合ニッケル酸化物は、化学式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_z$ ($x:1.10 \geq x \geq 0.98$ 、 M は Co 、 Mn 、 Cr 、 Fe 、 Mg 、 Al のいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$) で表され、 $2\mu m$ 以下の一次粒子が集合した球状もしくは楕円球状の粒子であり、以下の物性からなるリチウム複合ニッケル酸化物と、炭素材からなる導電材と、結着剤と、これらを支持し、導電性を付与する平板で構成される非水電解液電池用正極板を用い、電池容量1Ah当たりの非水電解液量は $3.0 \sim 6.0\text{ cm}^3/\text{Ah}$ である非水電解液二次電池。

- 1) 30\AA 以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下
- 2) 30\AA 以下の細孔半径を有する空間の総体積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下
- 3) 窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が $0.15 \sim 0.3\text{ m}^2/\text{g}$
- 4) 平均粒子径が $10 \sim 16\text{ }\mu\text{m}$
- 5) タップ密度が $2.0\text{ g}/\text{cm}^3 \sim 3.0\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上
- 6) 細孔の空間体積が $0.0015 \sim 0.06\text{ cm}^3/\text{g}$

【請求項9】 正極板は重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が $100:1 \sim 10:2 \sim 8$ であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 前記平板はアルミニウム95%以上含有する箔である請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 リチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、化学式 $Ni_yM_{1-y}(OH)_z$ (M は Co 、 M

n、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、
 $y: 0.95 \geq y \geq 0.7$ で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、 $-70.0 \sim -90.0^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級して得られた物であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 リチウム複合ニッケル酸化物が前記平板に食い込んでいることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項13】 非水電解液の溶媒はエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートに対し体積比率で少なくとも20%以上の鎖状カーボネートもしくは鎖状エステル、あるいは両方を添加した混合溶媒であることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項14】 前記鎖状カーボネートはジメチルカーボネートもしくはエチルメチルカーボネートであることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項15】 前記鎖状エステルはプロピオン酸メチルであることを特徴とする請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項16】 セパレータは有機高分子製微多孔性フィルムである請求項8記載の非水電解液二次電池。

【請求項17】 前記セパレータはポリエチレンもしくはポリプロピレン、あるいは両方を組み合わせた物で構成されていることを特徴とする請求項16記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液二次電池および正極板、正極活物質に関するものであり、特にその電池特性改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル-カドミウム電池あるいは密閉型小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進展し、定着するにしたがい、駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている。また、近年は携帯電話用の電源として注目されており、急速な市場の拡大と共に、通話時間の長期化、サイクル寿命の改善への要望は非常に大きいものとなっている。

【0003】 このような状況から、高い充放電電圧を示すリチウム複合遷移金属酸化物、例えば LiCoO_2 (例えば特開昭63-59507公報) や、さらに高容量を目指した LiNiO_2 (例えば米国特許第4302518号)、複数の金属元素とリチウムの複合酸化物 (例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$: 特開昭63-299056号公報、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも一種で、NはTi、M

g、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも一種) : 特開平43-267053号公報) を正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている。

【0004】 また、正極活物質の物性についても、例えば平均粒径 (特開平1-304664号公報、特開平6-243897号公報、特開平6-290783号公報、特開平7-114942号公報) や形状 (特開平6-267539号公報、特開平7-37576号公報) についての改善法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 LiNiO_2 は LiCoO_2 に比べ高エネルギー密度が期待され、各方面で開発が進められているが、充電時の分極が大きく、Liが十分取り出せないうちに電解液の酸化分解電圧に達してしまうため、期待される大きい容量が得られなかった。

【0006】 このような問題を解決するためNi元素の一部をCoに置換したものを正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている。

【0007】 例えば特開昭62-256371号公報では、炭酸リチウムと炭酸コバルト、炭酸ニッケルを混合し 900°C で焼成する事によってリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物を合成している。

【0008】 また、特開昭63-299056号公報ではリチウムとコバルト、ニッケルの水酸化物、酸化物を混合する方法が報告されている。

【0009】 さらに特開平1-294364号公報ニッケルイオンとコバルトイオンを含む水溶液中から炭酸塩としてニッケルイオンとコバルトイオンを共沈させ、その後炭酸リチウムと混合しリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の合成を行った例が報告されている。

【0010】 しかし、これまで報告されている LiNiO_2 や $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ を正極活物質に用いた非水電解液二次電池では、電池の充電状態での高温保存試験を行うことによって電池性能が著しく劣化する問題があった。本発明者らが、十分検討を重ねた結果、このような特性劣化は以下のことが原因であることが解った。

【0011】 保存劣化した電池を分解し、電池ケース内のガス分析、電解液の分析を行った結果、ケース内の空隙中の炭酸ガス濃度が著しく上昇しており、また、電解液中からも有機溶媒の分解生成物が検出された。これらの結果から電解液である有機溶媒が酸化分解され、分解生成物が活物質表面を被覆し、電池の特性を劣化させていることが明かとなった。

【0012】 更に、保存前後の正極活物質の細孔分布を窒素吸着を用いたB J H法を用いて詳細な検討を行った結果、正極活物質中において 200 \AA 以下の細孔のうち、 30 \AA 以下の細孔半径を有する細孔に特に選択的に、有機溶媒の分解生成物が被覆していることが明かと

なった。

【0013】これは、有機溶媒に用いられる環状カーボネート（例えばエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネート：以下EC、PCと記述する）や、鎖状カーボネート（例えばジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート：以下それぞれDMC、EMCと記述する）の分子の大きさが5～20Å程度であるため、特に同程度の大きさを持つ細孔において選択的に酸化分解されているものと考えられた。

【0014】本発明の目的は、高容量、良好なサイクル特性を保持しつつ、上記した従来の正極に関する問題点の解決を図るものであり、より良い正極活物質、正極板を用い充電状態での高温保存特性の優れた非水電解液二次電池を提供する事である。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、我々は非水電解液電池用正極板に用いるリチウム複合ニッケル酸化物として、化学式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_2$ （ $x:1.10 \geq x \geq 0.98$ 、 M はCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$ ）で表される化合物であり、2μm以下の一次粒子が集合した粒子であり、30Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下となるようにし、且つ、30Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が0.002cm³/g以下としたものである。

【0016】このリチウム複合ニッケル酸化物に、炭素材からなる導電材と、結着剤と、これらを支持し、導電性を付与する平板で構成される非水電解液電池用正極板を用いるものである。

【0017】更に、リチウム複合ニッケル酸化物を主成分とする正極板と、電気化学的にリチウムの吸蔵放出反応が可能な炭素材あるいは酸化物を主体とする負極板と、有機電解液と、セパレータとこれらの発電要素を挿入するケースと、安全弁を備えた封口板からなる非水電解液電池において、初充放電前に前記リチウム複合ニッケル酸化物は、化学式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_2$ （ $x:1.10 \geq x \geq 0.98$ 、 M はCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$ ）で表され、2μm以下の一次粒子が集合した粒子であり、30Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であり、且つ、30Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が0.002cm³/g以下としたリチウム複合ニッケル酸化物と、炭素材からなる導電材と、結着剤と、これらを支持し、導電性を付与する平板で構成される非水電解液電池用正極板を用い、電池容量1Ah当たりの非水電解液量は3.0～6.0cm³/Ahとしたものである。

【0018】更に、正極板は重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が100：1～10：2～

8であることが望ましい。

【0019】前記平板はアルミニウム95%以上含有する箔であることが望ましい。リチウム複合ニッケル酸化物は、球状もしくは楕円球状であることが望ましい。

【0020】リチウム複合ニッケル酸化物は、窒素ガス吸着により測定されるBET比表面積が0.15～0.3m²/gであることが望ましい。

【0021】リチウム複合ニッケル酸化物は、平均粒子径が10～16μmであり、タップ密度が2.0g/cm³以上であることが望ましい。

【0022】このようなリチウム複合ニッケル酸化物はリチウム塩と、化学式 $Ni_yM_{1-y}(OH)_2$ （ M はCo、Mn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか1種類以上、 $y:0.95 \geq y \geq 0.7$ ）で表される異種元素固溶ニッケル水酸化物を混合し、700～900℃の温度範囲で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級する事によって得ることが出来る。

【0023】リチウム複合ニッケル酸化物は前記平板に食い込んでいることが望ましい。非水電解液の溶媒は、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート単独では粘度が大きく、活物質細孔に電解液が浸透しないため、これらに対し体積比率で少なくとも20%以上の粘度の低い鎖状カーボネートもしくは鎖状エステル、あるいは両方を添加した混合溶媒であることが望ましい。

【0024】また、鎖状カーボネートはジメチルカーボネートもしくはエチルメチルカーボネートであることが望ましく、鎖状エステルはプロピオン酸メチルであることが望ましい。

【0025】セパレータは有機高分子製微多孔性フィルムである事が望ましく、ポリエチレンもしくはポリプロピレン、あるいは両方を組み合わせた物で構成されていることが最も望ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明による正極活物質を用いた場合、すなわち30Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下とし、更に、30Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が0.002cm³/g以下にする事により、充電状態での高温保存時の有機溶媒の酸化分解が著しく抑制する事が可能となり、保存後においても良好な放電特性が得られる。更に、2μm以下の一次粒子が集合した粒子であるために、非水電解液の活物質粒子内部への侵入が容易となるため、充放電時の活物質の利用率が向上する。

【0027】また、正極板としては、重量比でリチウム複合ニッケル酸化物：導電材：結着剤が100：1～10：2～8であるように構成する事によって活物質を電池内にできるだけ多く充填すると共に、電解液の供給経路を十分に保持する事が可能となる。この結果、高容量で、充放電特性の優れた正極板を提供する事が出来る。

【0028】本発明の正極板と、電気化学的にリチウム

の吸蔵放出反応が可能な炭素材あるいは酸化物を主体とする負極板と、有機電解液と、セパレータとこれらの発電要素を挿入するケースと、安全弁を備えた封口板からなる非水電解液電池においては、電池容量1Ah当たりの非水電解液量を、 $3.0 \sim 6.0 \text{ cm}^3/\text{Ah}$ とすることで正極と負極、およびセパレータ中に非水電解液を適切に分布させる事が可能であり、優れた充放電特性を有する非水電解液二次電池が得られる事となる。

【0029】このような効果は、例えば特開平6-267539号公報や特開平1-304664号公報、特開平6-243897号公報のように単に活物質の形状や、平均粒径を限定するだけでは得られない。

【0030】(実施例1)以下、図面とともに本発明を具体的な実施例に沿って説明する。

【0031】図1に本実施例1で用いた円筒系電池の縦断面図を示す。図1において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極板5からは正極アルミリード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極ニッケルリード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

【0032】以下、負極板6、電解液等について詳しく説明する。負極板6は、黒鉛100重量部に、スチレン-ブタジエンゴム系結着剤を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.015mmの銅箔の表面に塗

*00mmの大きさに切り出して負極板とした。

【0033】以下、正極活物質の合成法について詳しく説明する。硫酸ニッケル、硫酸コバルト、水酸化ナトリウム溶液を用い、硫酸ニッケル溶液、硫酸コバルト溶液を一定流量で容器内に導入し、十分攪拌しながら、水酸化ナトリウム溶液を添加した。

【0034】水酸化ナトリウムの添加量を変化させることによって種々の平均粒径を持つニッケル-コバルト複合水酸化物が得られた。

【0035】生成した沈殿物を、水洗、乾燥し種々の平均粒径を持つニッケル-コバルト複合水酸化物を得た。

【0036】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物の化学組成は、すべて $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ であった。

【0037】レーザー回折による平均粒径の測定を行った結果、平均粒径はそれぞれ5、10、13、16、18 μm であった。

【0038】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Coのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時間焼成して $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ($\text{Ni}_{0.1 \sim 5}$)を合成した。

【0039】得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質とした。合成されたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物は、SEM観察により2 μm 以下の微小な粒子が多数集合してなる球状の二次粒子であることが確認された。

【0040】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表1)に示す。

【0041】

【表1】

No.	平均粒径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)	空間体積比 (%)	30Å以下の 空間総体積 (cm^3/g)	全細孔の総 体積 (cm^3/g) 10~200Å
1	4.76	1.95	0.99	5.2	0.00031	0.00596
2	10.02	2.35	0.30	6.5	0.00028	0.00432
3	13.20	2.73	0.23	8.3	0.00026	0.00311
4	16.43	2.95	0.15	9.1	0.00025	0.00274
5	18.89	3.06	0.11	12.1	0.00018	0.00149

【0042】(表1)の空間体積比とは、細孔半径が10~200の全空間体積に対する30以下の空間体積の割合である。

【0043】また、原子吸光分析により1~5のリチウム複合ニッケル酸化物中に含まれるCoを分析した結果、CoはNiに対し85:15のモル比で含有されている事を確認した。

【0044】また、LiとNi+Coのモル比は焼成時に若干のLiが逸散するため混合時の比率よりは小さくなる傾向が認められたが、1.10:1~0.98:1でほとんど物性や電池特性に差がない事が確認された。

【0045】なお、10Å以下の細孔分布は窒素ガス吸着による方法では測定が困難であり、実際には10Å以下の細孔を有する空間は存在すると考えられる。

【0046】なお、平均粒径はレーザー法によって測定し、累積50%に相当する値を平均粒径とした。また、比表面積は窒素を用いたBET法で測定した。タップ密度は20ccのメスシリンダー（重量A g）にニッケルコバルト水酸化物を充填し、200回タッピング後、メスシリンダーの重量（B g）、ニッケルコバルト水酸化物の体積D ccを測定し、次式により求めた。

【0047】タップ密度（g/cc）=（B-A）/D
以後、正極板の製造法を説明する。

【0048】正極板は、まず正極活物質であるLiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤5重量部を混合し、N-メチルピロリドン溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストを厚さ0.020mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後0.130mmに圧延を行い、幅35mm、長さ270mmの大きさに切り出して正極板5とした。ペーストは各ロット同一の塗布量とした。

【0049】正極板の断面、Al集電体の表面観察から、活物質はAl芯材に機械的に食い込んで保持されていることが確認された。

【0050】セパレータにはポリエチレン製の微多孔製フィルムを用いた。そして正極板と負極板を、セパレータ

*タを介して渦巻き状に巻回し、直径13.8mm、高さ50mmの電池ケース内に収納した。

【0051】電解液にはECとEMCの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/1の割合で溶解したものをを用いて極板群4に2.7cm³注入した後、電池を密封し、試験電池とした。（電池容量1Ah当たりの電解液量は4.5cm³/Ahに相当した。）これらの電池を用いて以下の条件下で試験を行った。

【0052】20℃の環境下で120mAで4.2Vまで充電した後、1時間休止を行い、その後同様に120mAで3Vまで放電する。この方法で充放電を3回繰り返し、3回目の放電容量を初期容量とした。

【0053】また、初期容量を電池内に含まれるリチウム複合ニッケル酸化物の重量で割る事によって活物質の利用率（mAh/g）を算出した。

【0054】更に、120mAで4.2Vまで充電した後、電池を60℃の環境下で20日間保存し、保存後も初期と同様の充放電条件で3回充放電を繰り返し、3回目の放電容量を保存後容量とし、次式を用いて保存後回復率を算出した。

【0055】

【数1】

$$\text{保存後回復率} = \frac{\text{保存後容量}}{\text{初期容量}} \times 100 (\%)$$

【0056】（表2）に、1～5のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

※【0057】

【表2】

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)	最大容量 (mAh)
1	610	177	91	625
2	607	173	86	651
3	609	175	84	666
4	612	175	79	688
5	605	173	62	672

【0058】（表2）の最大容量とは、極板の充填密度が最大になるようにペーストを塗布した同サイズの極板を用いた電池の容量である。充填性が高い程最大容量は大きい。

【0059】（表2）から明らかなように、No. 1～5のリチウム複合ニッケル酸化物の利用率はどれも170mAh/g以上を示し、良好な特性が得られたが、保存後の回復率では、No. 5のリチウム複合ニッケル酸化物が70%以下の非常に低い値を示した。No. 5の活物質は電解液中の有機溶媒の分解能が高い30Å以下の空間体積比が12%以上と大きいために、有機溶媒の分解により分解生成物が活物質表面を被覆し、充放電の際の電解液と活物質の間の電子のやりとりを阻害するた

めに保存後回復率が低下した物と考えられた。また、最大容量はNo. 1の活物質が低い。No. 1の活物質はタップ密度が2.0g/cc未満で、充填性が低いからと考えられた。

【0060】以上の結果より、リチウム複合ニッケル酸化物は30Å以下の細孔半径を有する空間体積が全空間体積に対して10%以下であり、且つ、30Å以下の細孔半径を有する空間の総体積が0.002cm³/g以下である場合に優れた保存特性を示す事が明かとなった。

【0061】このような特性を持つリチウム複合ニッケル酸化物は、リチウム塩と、化学式Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂で表される異種元素固溶ニッケル水酸化

物を混合し、800℃で焼成することによって得られた塊状物を粉碎、分級する事によって得る事が出来る。

【0062】なお、BET比表面積や、細孔の空間体積は空間体積比に相関を有し、比表面積と空間体積はそれぞれ本発明のNo. 2, 3, 4に示した0.15~3m³/gと0.0015~0.06cm³/gの範囲に制御する事が望ましい。更に、リチウム複合ニッケル酸化物のタップ密度や、平均粒径も空間体積比と相関があると共に、電極への充填性に大きな影響を与えるため重要である。No. 1の様に平均粒径が小さく、タップ密度が

【0063】従って、平均粒子径が10~16μm、タ *

No.	合成温度 (℃)	空間体積比 (%)	30Å以下の空間 総体積 (cm ³ /g)	全細孔の総体積 (cm ³ /g) 10~200Å
6	600	4.1	0.00040	0.00987
7	700	4.5	0.00039	0.00868
8	900	4.3	0.00028	0.00651
9	1000	3.6	0.00022	0.00619

【0067】(表4)に、6~9のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
6	458	131	87
7	609	174	92
8	573	163	91
9	428	122	86

【0069】(表3)、(表4)から明らかなように、No. 6~9のリチウム複合ニッケル酸化物は、いずれも30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいために保存特性は保存後回復率については80%以上の良好な特性を示したが、600℃と1000℃で合成したNo. 6、9については活物質の利用率がそれぞれ131、122mAh/gと非常に小さくなっている。X線回折により調査した結果、600℃で合成したNo. 6では各ピークの半値幅が大きく、結晶が十分に成長していないことが確認された。また、1000℃で合成したNo. 9では、結晶成長は十分に進んでいるものの、六方晶に帰属されないピークが出現した。調査の結果これはリチウムサイトにNiやCoが落ち込んだ岩塩構造を示していることがわかった。このため、充放電可能なリチウムが減少し、容量低下につながったものと考えられ

*タップ密度が2.0~3.0g/cm³の範囲であることが望ましい。

【0064】(実施例2)第2実施例として、実施例1で使用した平均粒径13μmのニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Coのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において600℃、700℃、900℃、1000℃でそれぞれ焼成してリチウム複合ニッケル酸化物6、7、8、9を合成する他は実施例1と同様の方法で電池を作成し、保存試験を行った。

【0065】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の物性を(表3)に示す。

【0066】

【表3】

※【0068】

【表4】

た。以上のように本発明のリチウム複合ニッケル酸化物は700~900℃の温度範囲で合成する事が望ましい。

【0070】(実施例3)第3実施例として、実施例1と同様にニッケル-コバルト複合水酸化物を生成する工程において硫酸コバルトの添加量を変化させることによって5μmの平均粒径を持つ化学式Ni_{1-y}Co_{1-y}(OH)₂においてy=0、0.95、0.9、0.8、0.7、0.6の組成を持つニッケル-コバルト複合水酸化物を合成した。

【0071】得られたニッケル-コバルト複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Coのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時間焼成してLi_{1-x}Ni_{1-y}Mi_{1-y}O₂(x:1.10≥x≥0.98、y=0、0.95、0.9、0.8、

0.7、0.6)を合成し、得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質No. 10、11、12、13、14、15とした。

*酸化物の物性を(表5)に示す。

【0073】

【表5】

【0072】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト*

No.	平均粒径 (μm)	y 値 ($\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$)	空間体 積比 (%)	30Å以下の 空間総体積 (cm^3/g)	全細孔の総体積 (cm^3/g) 10~200Å
10	12.67	1.00	4.4	0.00027	0.00610
11	13.33	0.95	6.2	0.00035	0.00566
12	13.61	0.90	3.4	0.00023	0.00682
13	12.24	0.80	3.5	0.00035	0.01003
14	13.11	0.70	4.4	0.00034	0.00766
15	12.57	0.60	5.1	0.00028	0.00553

【0074】(表6)に、10~15のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

※【0075】

【表6】

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
10	501	143	88
11	588	168	91
12	608	174	89
13	602	172	83
14	591	169	82
15	508	145	67

【0076】(表5)、(表6)から明らかなように、No. 10~14のリチウム複合ニッケル酸化物は、いずれも30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいために保存特性は保存後回復率については80%以上の良好な特性を示したが、Coが40%固溶されたNo. 15では、30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいにも拘わらず、保存後の回復率が悪いことがわかる。X線回折により調査した結果、No. 15の試料では LiCoO_2 、 Co_3O_4 のピークが認められた。このことから、Co固溶量が30%を越えると、固溶元素は完全には固溶せず、部分的に LiCoO_2 、 Co_3O_4 で存在しており、特に Co_3O_4 が電解液の分解触媒として作用し、保存後の回復率を低下させているものと考えられた。また、Coを固溶していないNo. 10では活物質の利用率が143mAh/gと小さくなっている。これは、充電時の分極が大きく、Liが十分取り出せないうちに電解液の酸化分解電圧に達してしまうため、期待される大きい容量が得られないことがわかった。 LiNiO_2 は電池の充放電にともない、その格子定数が変化する事が報告されており(W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dah n, Solid State Ionics, 67, 123 (1993))、Liを脱離するに伴い結晶相がHexagonalからMonoclini

c、さらに第2Hexagonal、第3Hexagonalへと変化していくことが報告されている。このような結晶相変化が分極の大きくなる原因と考えられた。Niの一部にCoを固溶することによって、このような結晶相の変化は著しく緩和される。これはCoの酸素との結合力がNiに比べ強いこと結晶構造がより安定化したためと考えられる。

【0077】これらの結果から、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($x:1, 1.0 \geq x \geq 0.98$)における固溶元素量は $0.95 \geq y \geq 0.7$ であることが望ましい。

【0078】(実施例4)第4実施例として、実施例1と同様にニッケル複合水酸化物を生成する工程において硫酸ニッケルの水溶液中のNiイオン濃度に対し、添加金属イオンの濃度が85:15になるようにMn、Cr、Fe、Mg、Alの硫酸塩を添加し、実施例1と同様の方法で13 μm の平均粒径を持つ化学式 $\text{Ni}_{0.85}\text{M}_{0.15}(\text{OH})_2$ (MはMn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか)の組成を持つニッケル-コバルト複合水酸化物を合成した。

【0079】得られたニッケル複合水酸化物を水酸化リチウムとLiとNi+Mのモル比が1.04:1になるように混合し、酸化雰囲気下において800℃で10時

間焼成して $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ($x:1, 1.0 \geq x \geq 0.98$, MはMn、Cr、Fe、Mg、Alのいずれか)を合成し、得られた塊状物を粉碎、分級して電池用活物質No. 16、17、18、19、20とした。

【0080】また、3成分系として硫酸ニッケルの水溶液中のNiイオン濃度に対し、添加金属イオンの濃度が80:15:5になるように硫酸コバルト、硫酸マグネシウムの硫酸塩を添加し、実施例1と同様の方法で5 μ mの平均粒径を持つ化学式 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ の組成を持つニッケル-コバルト-マグ

ネシウム複合水酸化物を合成した。

10

* 【表7】

No.	平均粒径 (μ m)	固溶元素	空間体 積比 (%)	30Å以下の空間 総体積 (cm^3/g)	全細孔の総体積 (cm^3/g) 10~200Å
16	13.21	Mn	4.1	0.00027	0.00652
17	13.68	Cr	5.6	0.00031	0.00553
18	12.22	Fe	4.4	0.00033	0.00742
19	13.31	Mg	5.2	0.00035	0.00669
20	12.69	Al	3.4	0.00029	0.00851
21	12.44	Co15%,Mg5%	4.4	0.00031	0.00701

【0084】(表8)に、16~21のリチウム複合ニッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

※

※【0085】

【表8】

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
16	602	172	90
17	599	171	88
18	610	174	91
19	601	171	90
20	604	173	89
21	608	174	92

【0086】(表7)、(表8)から明らかなように、No. 16~21のリチウム複合ニッケル酸化物は、いずれも30Å以下の空間体積比、空間総体積が小さいために保存後回復率は80%以上の良好な特性を示した。

【0087】また、電池容量も大きい値を示しており、Co以外にもMn、Cr、Fe、Mg、Al用いれば同様の保存特性が良好な電池が実現可能であることがわかる。また、CoとMgの両方を固溶させた場合においても同様の特性が得られ、3成分系においても同様の効果が実現できる。

40

【0088】(実施例5) 実施例5として、実施例1で使用したNo. 3のリチウム複合ニッケル酸化物を活物質として使用し、No. 3の粉末100重量部に、アセチレンブラックとフッ素樹脂系結着剤を(表9)に示した割合で混合し、N-メチルピロリドン溶液に懸濁させてペースト状にする他は実施例1と同様にして正極板を作成し、この正極板を用いて作成した電池をそれぞれ電池A~Jとした。

【0089】

【表9】

No.	活物質重量比	導電材重量比	結着剤重量比
A	100	0.5	5.0
B	100	1.0	5.0
C	100	5.0	5.0
D	100	10.0	5.0
E	100	15.0	5.0
F	100	3.0	1.0
G	100	3.0	2.0
H	100	3.0	4.0
I	100	3.0	8.0
J	100	3.0	10.0

【0090】(表10)に、電池A～Jの活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。 * 【0091】

* 【表10】

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
A	489	140	70
B	582	166	85
C	599	171	91
D	604	173	88
E	522	149	81
F	301	86	42
G	572	163	82
H	607	173	84
I	593	169	90
J	531	152	92

【0092】(表10)から明らかなように、導電材量が活物質100重量部に対し0.5と少ない電池Aでは活物質の利用率が140mAh/gと非常に小さくなっており、活物質の導電性ネットワークが不十分であることがわかる。電池B～Dのように導電材量が1～10重量部では実施例1のNo.3の電池と同様に活物質利用率、保存後回復率ともに、良好な値を示すが、導電材量が15重量部と多い電池Eでは逆に活物質利用率が149mAh/gと小さくなった。

【0093】電池Eを分解し正極板を観察すると、導電材が部分的に凝集していると共に、部分的に活物質が電解液に濡れていない部分が認められた。

【0094】このことから、導電材の凝集体が電解液を吸収してしまい、正極板全体に電解液が浸透せず充放電反応に寄与できない活物質が発生し、結果として電池としての活物質利用率が減少したものと考えられた。

【0095】以上の結果から、導電材量は活物質100重量部に対し1～10重量部であることが望ましい。

【0096】次に結着剤量を検討した結果、結着剤量が活物質100重量部に対し1.0と少ない電池Fでは活

物質の利用率が86mAh/gと非常に小さくなっている。電池Fを分解し正極板を観察すると、活物質が集電体であるAl箔からかなりの脱落していることが認められた。結着剤量が2.0以上の電池G～Iでは良好な特性を示すことから、活物質を構造的に安定に集電体に保持するためには結着剤量が2.0重量部以上必要であることがわかる。また、結着剤量が10.0重量部の電池Jでは、逆に活物質利用率が152mAh/gと小さくなる傾向が認められた。これは、充放電反応や、電子伝導に関与しない結着剤が多すぎると、活物質表面を被覆してしまい、充放電反応に有効な表面積が減少するために分極が大きくなり、利用率が減少したものと考えられた。

【0097】以上の結果から、結着剤量は活物質100重量部に対し2～8重量部であることが望ましい。

【0098】(実施例6) 実施例6として、活物質として実施例1で使用したNo.3の活物質を用いた正極板を使用し、電解液としてECとEMCの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/lの割合で溶解したものをを用いて極板群4に注液する量を1.6、1.

8、2.5、3.0、3.6、4.0 cm³ 注入した *す。

後、電池を密封口し、試験電池K～Pとした。

【0100】

【0099】(表11)に電池K～Pの試験結果を示す * 【表1-1】

No.	電解液量 (cm ³)	1Ah 当たりの 電解液量 (cm ³ /Ah)	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
K	1.6	2.80	571	163	83
L	1.8	2.98	604	173	90
M	2.5	4.19	596	170	92
N	3.0	4.98	602	172	89
O	3.6	5.99	601	171	91
P	4.0	6.55	603	172	—

【0101】(表11)から明らかなように、電解液量が少ない電池Kでは活物質の利用率が低下している。これは電解液が活物質表面に十分行き渡っていないためと考えられる。また、電解液量が多い電池Pでは余剰の電解液が多く、電池内の空隙体積を占領するため充電状態での高温保存時に発生する炭酸ガスによって電池内の内圧が上昇し、安全弁が作動、電池が漏液するに至った。

【0102】以上の結果より、電池の最適な電解液量は電池容量1Ah当たり3.0～6.0 cm³/Ahであ ※

※る。

【0103】(実施例7) 実施例7として、活物質として実施例1で使用したNo. 3の活物質を用いた正極板を使用し、電解液として(表12)で示す体積比組成の非水溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/lの割合で溶解したものをを用いて試験電池Q～Z、AA、ABを作成した。

【0104】

【表12】

No.	EC	PC	EMC	DMC	MP
Q	100				
R		100			
S	80		20		
T	20		80		
U		80	20		
V		20	80		
W	50			50	
X	50				50
Y	20		70		10
Z	20			70	10
AA		20	70		10
AB		20		70	10

【0105】(表13)に電池Q～Z、AA、ABの試験結果を示す。

【0106】

【表13】

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
Q	502	143	80
R	491	141	82
S	602	172	90
T	598	171	84
U	607	173	86
V	602	172	86
W	599	171	91
X	592	170	85
Y	604	173	86
Z	600	171	83
AA	606	173	90
AB	602	172	91

【0107】(表13)から明らかなように、電解液の溶媒がECもしくはPC単独溶媒である電池Q、Rでは活物質の利用率が150mAh/g以下と小さくなっている。これはこのような単独溶媒を用いた場合、電解液の粘度が大きく、充放電反応の反応場である活物質中の細孔に電解液が満たされないため活物質の実質的な比表面積が小さくなり、分極が大きくなったものと考えられた。

【0108】これに対し、エチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートに対し体積比率で少なくとも20%以上の鎖状エステル(EMC、DMC)もしくは鎖状エステル(MP)を添加した電池S～Z、AA、ABではいずれも良好な電池特性を示した。

【0109】以上の結果より、非水電解液の溶媒はエチレンカーボネートもしくはプロピレンカーボネートに対し体積比率で少なくとも20%以上の鎖状カーボネートもしくは鎖状エステル、あるいは両方を添加した混合溶*

*媒であることが望ましく、鎖状カーボネートはジメチルカーボネートもしくはエチルメチルカーボネート、鎖状エステルはプロピオン酸メチルであることが望ましい。

【0110】(比較例1)比較例1として、粒子の形状が塊状であるニッケル-コバルト複合水酸化物を原材料として実施例1と同様にリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物No. 22を合成した。得られたニッケル-コバルト複合酸化物の化学組成は $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ であった。

【0111】合成されたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物は、平均粒径が $12\mu\text{m}$ の塊状の粒子として得られた。

【0112】得られたリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物の特性を(表14)に示す。

【0113】

【表14】

No.	平均粒径 (μm)	タップ密度 (g/cm^3)	比表面積 (m^2/g)	空間体積比 (%)	30Å以下の 空間総体積 (cm^3/g)	全細孔の総 体積 (cm^3/g) 10～200Å
22	12	2.55	0.12	16.7	0.00016	0.00096

【0114】No. 22のリチウム複合ニッケル-コバルト酸化物を正極活物質として用いる他は実施例1と同様に電池を作成した。

【0115】(表15)にNo. 22のリチウム複合ニ

ッケル酸化物を用いた電池の活物質の利用率と、保存後の回復率を調べた結果を示す。

【0116】

【表15】

No.	初期容量 (mAh)	活物質利用率 (mAh/g)	保存後回復率 (%)
22	497	142	63

【0117】(表14)、(表15)から明らかなようにNo. 22の活物質は電解液中の有機溶媒の分解能が高い30-A以下の空間体積比が1-6-7%と大きいために、有機溶媒の分解により分解生成物が活物質表面を被覆し、充放電の際の電解液と活物質の間の電子のやりとりを阻害するために保存後回復率が低い。また、塊状粒子であるために特に比表面積が小さく、充放電の際の分極が大きいために活物質の利用率が小さくなっている。以上の結果よりリチウム複合ニッケル酸化物はもちろんの事、リチウム複合ニッケル酸化物の原料となるニッケル複合水酸化物も、2 μ m以下の一次粒子が集合した粒子であり、球状もしくは楕円球状であることが望ましい。

【0118】上記実施例においては円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型など電池形状が異なっても同様の効果が得られる。

【0119】更に、上記実施例において負極には黒鉛を用いたが、本発明における効果は正極板において作用するため、他の炭素質材量やリチウム金属、リチウム合金、 Fe_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 等の酸化物など、他の負極材料を用いても同様の効果が得られる。

【0120】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した、他のリチウム含有

塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどでも同様の効果が得られた。

【0121】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によるリチウム複合ニッケル酸化物を用い、添加量を最適化した導電材、結着剤を添加した正極板を用い、さらに電解液量、電解液溶媒種を最適化した構成の電池を作成することにより、高容量で充電状態での高温保存特性が優れた非水電解液二次電池を提供することが出来る。

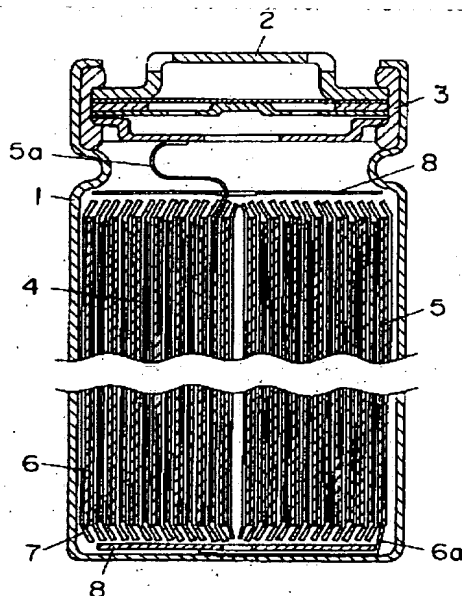
【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 絶縁パッキング
- 4 極板群
- 5 正極板
- 5a 正極リード
- 6 負極板
- 6a 負極リード
- 7 セパレータ
- 8 絶縁リング

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 茂雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内